

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002060966

PUBLICATION DATE : 28-02-02

APPLICATION DATE : 08-08-00

APPLICATION NUMBER : 2000240163

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

INVENTOR : IKEDA TSUGUMOTO;

INT.CL. : C23C 22/78 C23C 18/12 C23C 22/07 C23C 24/08 C23C 26/00

TITLE : AI BASED MATERIAL EXCELLENT IN PHOSPHATE TREATABILITY AND FORMABILITY, AND ITS PRODUCTION METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which an Al based material including 6,000 series excellent in phosphate treatability and formability can be produced high in workability, low in cost and simple in waste liquid treatment and to provide the Al based material.

SOLUTION: This Al based material in which carbon fine particles are present on the surface is produced by coating the surface of an Al based material with a solution in which carbon fine particles are dispersed, next volatilizing and removing the solution or allowing an organic matter to adhere to the surface of the Al based material, then performing heating to the decomposing temperature of the organic matter or higher and carbonizing the organic matter.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60966

(P2002-60966A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグメント* (参考)
C 2 3 C	22/78	C 2 3 C	22/78
	18/12		18/12
	22/07		22/07
	24/08		24/08
	26/00		26/00
			C
			C
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-240163 (P2000-240163)

(22) 出願日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 井戸 秀和

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 池田 貢基

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 10006/828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸塩処理性および成形性に優れたA1基材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 作業性が良く、低コストで廃液処理が簡便であり、リン酸塩処理性および成形性に優れた6000系を含むA1基材料の製造方法および該A1基材料を提供する。

【解決手段】 表面に炭素微粒子を存在させたことを特徴とするA1基材料であり、炭素微粒子を分散させた溶液をA1基材料表面に塗布し、次いで該液体を揮発除去することによって、あるいは有機物をA1基材料表面に付着させ、次いで該有機物の分解温度以上に加熱して該有機物を炭化させることによって製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に炭素微粒子を存在させたことを特徴とするリン酸塩処理性および成形性に優れたA1基材料。

【請求項2】 前記炭素微粒子を表面に付着させたものである請求項1に記載のA1基材料。

【請求項3】 前記炭素微粒子が 0.01 g/m^2 以上存在するものである請求項1または2に記載のA1基材料。

【請求項4】 前記炭素微粒子の径が少なくとも $0.01\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1～3のいずれかに記載のA1基材料。

【請求項5】 炭素微粒子を分散させた液体をA1基材料表面に塗布し、次いで該液体を揮発除去することを特徴とするリン酸塩処理性および成形性に優れたA1基材料の製造方法。

【請求項6】 有機物をA1基材料表面に付着させ、次いで該有機物の分解温度以上に加熱して該有機物を炭化させることを特徴とするリン酸塩処理性および成形性に優れたA1基材料の製造方法。

【請求項7】 請求項1～4に記載のA1基材料をリン酸塩処理したものである耐食性に優れたA1基材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン酸塩処理性と成形性に優れ、例えば自動車用部材などに好ましく用いられるA1基材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車を軽量化するため、A1基材料が採用されつつある。かかる自動車用途には、耐食性に優れたA1-Mg合金である5000系、高強度で耐食性に優れたA1-Mg-Si合金である6000系、高強度のA1-Zn-Mg合金である7000系等のA1合金材が用いられており、以下単にA1合金材として説明する。

【0003】このような自動車用部材では依然として鋼材を用いる部分が多いため、鋼材とA1合金材とを一体に組み付けた後、鋼材を想定した表面処理や塗装を行なうのが一般的である。ところが、A1合金材は、鋼材に比べて反応性が低いため、鋼材用のリン酸塩処理によってはリン酸塩皮膜が十分に生成しないという問題がある。

【0004】そこで、A1合金材のリン酸塩処理性を改善する方法がいくつか提案されている。

【0005】(1) フッ化物を用いる方法

従来から、リン酸塩処理浴にフッ化物を添加することによりA1の酸化皮膜の溶解を促進し、同時にアルミニウムイオンがリン酸塩の析出を阻害するのを抑制するという方法があり、この系を改良したものとして、更に鉄のキレート化合物を含有させることで浴中に鉄イオンを存

在させ、これによりA1合金表面に緻密で均一且つ被覆性の高いリン酸亜鉛皮膜を形成させる方法が提案されている(特開平10-306382号公報)。

【0006】(2) A1板の表面処理による方法

A1板表面に亜鉛めっき層を形成させることで、リン酸塩皮膜の形成を阻害するA1イオンの溶出を抑制する方法が提案されている(特開昭61-157693号公報)。

【0007】(3) 酸化皮膜を制御する方法

A1-Mg系合金表面に形成された酸化皮膜の厚さと該酸化皮膜中のMg濃度が該合金のリン酸塩処理性に影響を与えることから、これらを一定の範囲に制限する方法(特開平5-70970号公報、特開平2-250944号公報)が提案されている。

【0008】(4) A1材の表面に金属を析出させる方法

リン酸亜鉛皮膜生成の核となる金属微粒子を、一定範囲の被覆率で存在させる方法(特開平10-265965号公報)や、リン酸塩処理時にリン酸塩反応のカソードとなり得る金属を不連続的に被覆してリン酸塩結晶の析出を促進する方法(特開平5-112892号公報)が提案されている。

【0009】しかし、上記(1)～(4)の方法には夫々以下のような問題点が存在する。

【0010】(1)の方法では、A1-Mg-Si系(6000系)合金に適用する場合、A1合金表面でのSiの濃化に起因して反応性が低下するため、その効果が必ずしも十分ではない。

【0011】(2)の方法では、作業が繁雑でコストが上昇する。

【0012】(3)の方法はいずれもA1-Mg系(5000系)合金には有効であるが、A1-Mg-Si系(6000系)合金の場合ではMgの寄与が小さい上に、上記(1)と同様にSiの濃化による反応性の低下があるため、効果が十分ではない。

【0013】(4)の方法はいずれも有力な方法であるが、両者に共通して重金属を含む廃液処理の問題があり、また特開平10-265965号公報に開示の方法では、安定して金属微粒子を埋め込むことが難しいという問題もある。

【0014】また、A1材の適用においては、成形性や溶接性も重要な改善テーマとなっており、いくつかの方法が提案されている。例えば、特開平5-320932号公報には、A1板の表面の酸化層を除去した後クロメート処理を行い、その上に潤滑性無機化合物層を設けることによって溶接性、加工性、耐食性を改善することが開示されている。更に、特開平5-311454号公報には、A1あるいはA1合金板表面に第1層としてクロメート層を、その上に第2層としてエポキシ樹脂と潤滑剤を含む有機皮膜を夫々設けることによって、成形性な

どを改善することが開示されている。この他、特開平5-306474号公報には、A1材表面に第1層としてA1酸化物が60%以上からなる陽極酸化皮膜を、その上に潤滑性無機化合物からなる第2層を夫々形成させることによって、成形性、溶接性、耐食性を改善することが開示されている。

【0015】しかし、特開平5-320932号公報および特開平5-311454号公報に開示の方法では、クロメート処理を行う関係上、六価クロムに関連して廃液処理や作業性に問題がある。また、特開平5-306474号公報に開示の方法では、陽極酸化にコストがかかることや、陽極酸化皮膜が塗装前処理であるリン酸塩処理性を阻害するため、塗膜密着性に問題がある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、作業性が良く、低コストで廃液処理が簡便であり、リン酸塩処理性および成形性に優れた6000系を含むA1基材料の製造方法および該A1基材料を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本発明に係るリン酸塩処理性および成形性に優れたA1基材料とは、表面に炭素微粒子を存在、好ましくは付着させたところに要旨を有するものである。ここで、上記炭素微粒子は上記A1基材料表面に 0.01 g/m^2 以上存在することが好ましく、また該炭素微粒子の径は少なくとも $0.01\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0018】本発明のA1基材料は、炭素微粒子を分散させた液体をA1基材料表面に塗布し、次いで該液体を揮発除去することによって、あるいは有機物をA1基材料表面に付着させ、次いで該有機物の分解温度以上に加熱して該有機物を炭化させることによって製造されるが、A1基材料表面に炭素微粒子を直接付着させることによって製造しても良い。

【0019】更に、上記のA1基材料をリン酸塩処理することで、耐食性に優れたA1基材料が得られる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明において、A1基材料表面の炭素微粒子はリン酸塩処理液中でカソードとして作用することで反応性を高めると共に、リン酸塩析出のための結晶核となるため、該基材料のリン酸塩処理性を著しく向上させる。

【0021】また、上記炭素微粒子は固体潤滑剤として作用し、A1基材料の成形時において金型との衝撃や摺動によるかじりなどを抑制するため、該基材料の成形性を向上させる。

【0022】この他、本発明の炭素微粒子は、以下の理由によりA1基材料の溶接性をも向上させる。

【0023】一般に、A1材を鋼材の場合と同一の銅系電極を用いて連続的にスポット溶接を繰り返すと、電極

先端の通電径が徐々に拡大し、これに伴う電流密度の低下によってナゲット径が減少して電極寿命となるが、A1材の場合は鋼材に比べてその電極先端径の拡大速度が著しく大きいことが知られている。これは、電極先端の通電部に熔融A1が付着してその酸化物が堆積したり、A1表面のMg酸化物が溶着したりすることで絶縁層が形成され、この絶縁層と電極との間でスパークが生じ、その際に電極が虫食い状に欠損していくためと考えられている。

【0024】しかし、本発明のA1基材料においては、導電性粒子である炭素微粒子が電極とA1基材料との接触抵抗を低下させるため、スポット溶接時の電極接触側材料表面の接触抵抗を接合側材料表面よりも低くできることにより、電極の劣化が抑制され、結果として溶接性が向上するのである。

【0025】本発明において、炭素微粒子は、その効果をより有効に発揮させるためには 0.01 g/m^2 以上、好ましくは 0.1 g/m^2 以上、更に好ましくは 0.4 g/m^2 以上存在させることがよい。なお、この量があまりに多すぎるとA1基材料の露出部分が少なくなることから、リン酸塩処理時のアノード反応が抑制されてリン酸塩処理性の向上効果が低減する傾向にあるため、 1.5 g/m^2 以下、好ましくは 1.0 g/m^2 以下、更に好ましくは 0.8 g/m^2 以下が推奨される。

【0026】また、本発明において、炭素微粒子の径は、リン酸塩の粒径が一般に $2\sim 10\mu\text{m}$ であることから、該リン酸塩の結晶核としての効果をより有効に発揮させるためには少なくとも $0.01\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが推奨される。なお、リン酸塩未着部を低減させるためには $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが推奨される。

【0027】本発明で用いられる炭素微粒子の種類は、特に限定されないが、例えばランプブラックやアセチレンブラックなどのカーボンブラック、天然黒鉛、石炭コークスなどの人造黒鉛などを用いることができる。この中でも、特に黒鉛は結晶構造が層状で潤滑性に優れるため、A1基材料の成形性向上効果が顕著である。

【0028】本発明のA1基材料には、A1(1000系)の他、A1-Cu(2000系)、A1-Mn(3000系)、A1-Si(4000系)、A1-Mg(5000系)、A1-Mg-Si(6000系)、A1-Zn-Mg(7000系)などの合金が用いられる。

【0029】次に、本発明のA1基材料の製造方法について説明する。

【0030】本発明のA1基材料は、A1基材料の表面に炭素微粒子を分散させた液体を塗布し、該液体を揮発除去することによって製造し得る。この操作により、分散炭素微粒子がA1基材料表面に存在するようになる。

このため、上記液体としては、水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノールなどのアルコール類；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは環状炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフランなど、比較的低沸点で揮発し易いものが好ましい。これらの液体は1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。中でも水は、火災などの心配も無く取り扱いが容易で、人体に対する毒性も無いことから特に推奨される。

【0031】また、本発明のA1基材料は、A1基材料の表面に有機物を付着させ、次いでこれを該有機物の分解温度以上に加熱して該有機物を炭化させることによって製造し得る。

【0032】上記有機物は、A1基材料表面にそのまま付着させる他、溶液として、あるいは該有機物の粒子を分散させた分散液として、該表面に塗布しても良い。

【0033】有機物溶液を用いる場合、溶媒としては、水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノールなどのアルコール類；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族あるいは環状炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフランなど、比較的低沸点で揮発し易いものが好ましい。これらの溶媒は1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。中でも水は、火災などの心配も無く取り扱いが容易で、人体に対する毒性も無いことから特に推奨される。従って、有機物としても水溶性有機物の利用が推奨される。

【0034】また、有機物粒子を分散させる液体としても、上記有機物溶液を用いる場合の溶媒と同じものを用いることができるが、同じ理由から、水が特に推奨される。

【0035】上記有機物は、炭化のための作業性の観点から分解温度が400℃未満のものが好ましく、更にアルコール性水酸基のように加熱により分解する官能基を有するものが好ましい。具体的には、水溶性有機物としてはグルコース、ガラクトースなどの単糖、スクロース（ショ糖）、ラクトース、マルトース、セロビオースなどの二糖などが好ましい。その他、水溶性のデンプンや、非水溶性の有機物であるセルロース、キチン、キトサンなどの多糖などが好ましい。更に、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの合成高分子の微粒子を用いることもできる。また、上記有機物は固体である必要はなく、液体であっても良い。上記加熱温度は、有機物が分解すれば良いので、上記の糖類を使用した場合は300℃以上でかつA1合金材の他の物性に影響を与えない温度であれば良い。但し、有機物が炭素微粒子としてA1基材料表面に残存するように、非酸化性雰囲気下で加熱する

か、空气中などの酸化性雰囲気下で加熱する際はその時間を調節する。

【0036】この他、本発明のA1基材料は、A1基材料の表面に上記の炭素微粒子を直接付着させて製造することもできる。

【0037】このように本発明によれば、良好なリン酸塩処理性、成形性、更には溶接性を有するA1基材料を得ることができると共に、有害な重金属や有機溶媒を使用せずに製造できるため人体への悪影響がほとんどなく、廃液処理の問題も軽減できる。特に、Siを含有する6000系のA1基材料においても、従来は困難であった上記の各効果が確保できる点で有用である。更に、上記A1基材料をリン酸塩処理することで良好な耐食性を有するA1基材料を得ることができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。但し、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0039】実施例1

6000系A1-Mg-Si合金板（70×150×0.5mm）をアルカリ脱脂し、この表面に表1に示す炭素微粒子1gを水10mlに分散させたものを塗布した。炭素微粒子の径と存在量は、下記に示す方法によって求めた。

【0040】〔炭素微粒子の径〕炭素微粒子付着後のA1合金板の表面を走査型電子顕微鏡（日本電子社製JSM5410）によって5000倍、すなわち観察視野が20μm×26μmの写真を撮影し、かかる視野中に存在する全炭素微粒子の最大外接円直径を測定してこの平均値を炭素微粒子の径とした。

【0041】〔炭素微粒子の存在量〕炭素微粒子付着後のA1合金板を1モル/リットルの塩酸に室温で浸漬して表面を十分に溶解させ、その溶液をガラスフィルターで濾過して得られた炭素を燃焼させた。これにより発生した二酸化炭素量をガスクロマトグラフィーで測定し、この値から存在量を算出した。

【0042】上記処理後のA1合金板を下記に示すリン酸塩処理性試験、耐食性試験および成形性試験に供した。なお、比較例として、アルカリ脱脂のみを行ったA1合金板についても、下記の各試験に供した。

【0043】〔リン酸塩処理性試験〕Znイオン：0.1~10g/リットル、リン酸イオン：1.0~40g/リットル、硝酸イオン：0.1~10g/リットルを含有し、且つ遊離フッ化物イオンを50~1000ppmの範囲で含有する水溶液に、ニッケルイオン：0.1~3g/リットル、マンガンイオン：0.1~2g/リットル、コバルトイオン：0.1~2g/リットル、鉄イオン：0.1~1g/リットル、亜硝酸イオン0.1~1g/リットル、無機過酸化物および/または過酸化

水素：0.01～1g/リットルを適宜加えてリン酸塩処理液を調製した。かかるリン酸塩処理液を70℃に保ち、この中に上記A1合金板を30秒間浸漬してリン酸塩処理を行った。リン酸塩処理後のA1合金板を3.0%硝酸に室温で60秒間浸漬し、浸漬前後のA1合金板の重量変化からリン酸塩付着量を算出した。

【0044】〔耐食性試験〕上記リン酸塩処理後のA1合金板をカチオン型電着塗装し、次いで中塗り、更に上塗り塗装したものに、合金素地まで達するクロスカットを入れた後、JISZ2371に準拠して塩水噴霧を24時間行った。これを75%RH、40℃の湿潤状態に40日間置いた後、クロスカットからの最大糸錆長さを

測定した。

【0045】〔成形性試験〕上記A1合金板を、ポンチ：50mmφ・R8、ダイス：53mmφ・R5、ブランク径：110mmφ、しわ押え力：3.6トンの条件で深絞り成形し、割れが発生するまでの成形高さを測定することにより成形性を評価した。評価は下記の基準で行った。

◎：15mm以上、○：14mm以上15mm未満、

△：13mm以上14mm未満、×：13mm未満。

【0046】結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

No.	炭素処理			リン酸塩付着量 g/m ²	最大糸錆長さ mm	成形性	備考
	種類	粒径 μm	存在量 g/m ²				
1	天然黒鉛	0.1	0.07	0.8	1.1	◎	本発明例
2	人造黒鉛	0.1	0.1	1.4	0.6	◎	
3	ランプブラック	0.01	0.5	2.1	0.3	◎	
4	アセチレンブラック	0.01	1.4	1.3	0.6	◎	
5	アセチレンブラック	0.01	0.8	1.8	0.4	◎	
6	アセチレンブラック	0.01	0.1	2.2	0.2	◎	
7	アセチレンブラック	0.01	0.03	1.1	0.7	◎	
8	—	—	—	0.5	2.0	△	比較例

【0048】表1のNo.1～7のA1合金板は本発明の要件を満足する実施例であり、良好な成形性を有すると共に、リン酸塩処理によりリン酸塩皮膜が良好に形成されており、該処理後の最大糸錆長さが小さい。

【0049】一方、No.8のA1合金板は、炭素微粒子が存在せず、本発明の要件を満足しない比較例であるが、リン酸塩処理によるリン酸塩皮膜の付着量が少なく、該処理後の最大糸錆長さが増大した。また、成形性も低下した。

【0050】実施例2

6000系Al-Mg-Si合金板(70×150×0.5mm)をアルカリ脱脂し、この表面に5質量%シ

ョ糖水溶液を塗布した。これを乾燥した後、空气中400℃で1分間加熱し、ショ糖を炭化させて炭素微粒子とした。このA1合金板に付着している炭素微粒子の径および存在量を上記の方法により測定すると共に、上記のリン酸塩処理性試験、耐食性試験および成形性試験に供した。

【0051】なお、比較例としてアルカリ脱脂の後、ショ糖水溶液を塗布することなく上記加熱処理をしたA1合金板についても上記の各試験に供した。

【0052】結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

No.	炭素処理				リン酸塩付着量 g/m ²	最大糸錆長さ mm	成形性	備考
	有機物	加熱処理条件	粒径 μm	存在量 g/m ²				
9	ショ糖	400℃、1min	0.02	0.7	1.9	0.4	◎	本発明例
10	—	(400℃、1min)	—	—	0.6	1.9	△	比較例

【0054】表2のNo.9のA1合金板は本発明の要件を満足する実施例であり、良好な成形性を有すると共に、リン酸塩処理によるリン酸塩皮膜の形成が良好で、該処理後の最大糸錆長さが小さい。

【0055】一方、No.10のA1合金板は、炭素微粒子が存在せず、本発明の要件を満足しない比較例であるが、リン酸塩処理によるリン酸塩皮膜の付着が不十分で、該処理後の最大糸錆長さが増大した。また、成形性も低下した。

【0056】

【発明の効果】本発明は上記のように構成されており、

リン酸塩処理時にA1基材料表面に存在する炭素微粒子がリン酸イオンの生成を促進すると共にリン酸塩結晶の結晶核として作用することから、A1基材料のリン酸塩処理性が向上すると共に該処理後は良好な耐糸錆性を発現する。なお、本発明によればAl-Si-Mg合金である6000系であっても、上記リン酸塩処理性が5000系のA1合金と比べて遜色ないことから、例えば自動車用部材として好ましく用いられる。また、本発明の炭素微粒子は潤滑剤としても作用するため、A1基材料の成形性も向上する。更に、本発明では有害な重金属や有機溶媒を使用しないため、人体への悪影響が少なく、

廃液処理のための負担も大幅に軽減される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA02 BA05 BA31 BA36 CA22
DA06 DB24 EA04
4K026 AA09 AA22 BA03 BB08 BB09
BB10 CA16 CA23 CA26 CA28
CA32 CA35 DA03 EA10 EA13
EA17
4K044 AA06 AB02 BA18 BB03 BB11
BC02 BC05 CA24 CA53 CA62